

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Best Available Copy



AUSGEGEBEN
2. NOVEMBER 1967

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTCHRIFT

Nr. 977 633

KLASSE 48 d¹ GRUPPE 7¹⁰

INTERNAT. KLASSE C 23 f

G 6464 Va / 48 d¹

Dipl.-Ing. Dr. techn. habil. Willibald Machu, Giza, Kairo (Ägypten)
ist als Erfinder genannt worden

Galvapol Gesellschaft für Galvanotechnik und Oberflächenchemie, Wien;
Dipl.-Ing. Dr. techn. habil. Willibald Machu, Giza, Kairo (Ägypten)

Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf eisenhaltigen Metallgegenständen

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 4. Juli 1951 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 26. März 1953

Patenterteilung bekanntgemacht am 12. Oktober 1967

Die Priorität der Anmeldung in Österreich vom 6. Juli 1950 ist in Anspruch genommen

Die derzeit in der Technik üblichen Phosphatierungs-
bäder bestehen aus den schwach phosphor-
sauren Lösungen der primären Phosphate des Zinks,
Mangans oder Eisens, die bei den modernen Kurz-
zeitbädern auch noch Beschleunigungsmittel wie
Nitrate, Nitrite oder Chlorate enthalten. Durch
diese Zusätze wird die Phosphatierungsdauer von
etwa 30 bis 60 Minuten auf rund 5 bis 15 Minuten
bei 95° C herabgesetzt. Diese Beschleunigungs-
mittel, die gleichzeitig auch Oxydationsmittel dar-
stellen, sind zu einer teilweisen Oxydation des bei
der Phosphatierung gebildeten zweiwertigen Eisens
zur dreiwertigen Form befähigt. Da das primäre
dreiwertige Eisenphosphat im Gegensatz zum pri-

mären zweiwertigen Eisenphosphat im Phosphatierungsbad schwer löslich ist, geht das Eisen teilweise in den Schlamm, so daß seine Anreicherung im Bad und damit auch in der Phosphatschicht vermieden oder vermindert wird.

Diese Reaktion ist für die Konstanzhaltung der Zusammensetzung der Phosphatierungslösung und der Phosphatschicht sehr wesentlich, da durch eingehende wissenschaftliche Untersuchungen festgestellt wurde, daß bei einem Gehalt von etwa 30 Molprozent Eisenphosphat, bezogen auf das Zinkphosphat des Bades, die Bäder bereits unbrauchbar geworden sind. In eisenreichen Bädern bilden sich nur mehr sehr unvollständige Phosphat-

schichten aus, die bis zu 60% Poren aufweisen, daher praktisch keinen Korrosionsschutz gewähren. Bei den oxydationsmittelfreien Langzeit-Phosphatierungsbädern tritt dieses Unbrauchbarwerden schon sehr bald, und zwar nach einem Durchsatz von nur etwa 0,2 m² Eisenoberfläche pro Liter Bad ein.

Außer den Nitraten, Nitriten und Chloraten sind auch noch Reduktionsmittel wie Bisulfite, edlere Schwermetallverbindungen wie Kupfer-, Silber- oder Quecksilbersalze, ferner organische Stoffe, die organische Verbindungen mit Nitro-, Nitrosyl-, Oxyamino-, Oxyimino-, Carboxyl-, Cyan-, Isocyan-, Aldehyd-, Sulfonyl-, Trichlormethylgruppen enthalten, wie z. B. Nitroanilin, Pikrinsäure, Alkalicyanid, Nitrophenol, Nitroguanidin, Nitromethan, Nitroresorcin, m-, o- und p-Nitrobenzoesäure, Formaldehyd, Anilin, Toluidin, Pyridin, Alizarin, als Beschleunigungsmittel des Phosphatierungsvorganges bekannt. Diese Stoffe sind jedoch nicht befähigt, das zweiwertige Eisen zum dreiwertigen zu oxydieren, ganz abgesehen davon, daß ihre Konzentration meist nur in Mengen bis zu einigen Gramm pro Liter im Bad vorhanden ist. Würde man nur mit diesen organischen Beschleunigungsmitteln im Bad allein arbeiten, so würde das Bad nach kurzer Zeit, nach Durchsatz von nur geringen Eisenoberflächen, wegen der Eisenanreicherung unbrauchbar werden.

Es ist auch bekannt, daß die Ausbildung einer Phosphatschicht auf Eisen, das in heißer, verdünnter, reiner Phosphorsäure behandelt wird, durch einen Zusatz von Wasserstoffperoxyd beschleunigt wird. Aber selbst mit diesem Zusatz von Wasserstoffperoxyd betrug die Phosphatierungsdauer in diesen Lösungen 1½ bis 2 Stunden, die daher für praktische Zwecke viel zu lang ist.

Man hat auch bereits vorgeschlagen, in einem nitrathaltigen Zinkphosphat- oder Manganphosphatbad die Eisenanreicherung dadurch zu verhindern, daß alle 12 Stunden, neben den üblichen, zur Regenerierung des Bades erforderlichen Zusätzen an saurer Zink- bzw. Manganphosphatlösung, auch eine Menge von 43 bis 57 g handelsüblicher Wasserstoffperoxydlösung bzw. Kaliumpermanganat für 450 l Bad zugesetzt werden. Ausdrücklich wird an der betreffenden Literaturstelle hervorgehoben, daß der Zusatz des Wasserstoffperoxyds nur in solchen Mengen erfolgen soll, die zu einer vollständigen Beseitigung des Eisen(2)-phosphats unzureichend sind. Tatsächlich hat die Nachbearbeitung dieses Verfahrens ergeben, daß die nach dem Ausführungsbeispiel zugesetzte Wasserstoffperoxydmenge selbst bei nur geringem Durchsatz von Eisenoberflächen durch das Bad nicht ausreicht, um die Eisenanreicherung zu verhindern. Die Phosphatierungszeit in diesem Bad beträgt etwa 15 bis 20 Minuten bei 95° C. Die Schichten sind ziemlich grobkörnig.

Es wurde nun gefunden, daß man sehr fein kristalline, gleichmäßige und dichte Phosphatschichten auf Eisen und Stahl bereits in sehr kurzer Zeit, beispielsweise ½ bis 1½ Minuten bei 95° C, erhalten kann, wenn man den schwach phosphorsauren

Lösungen der primären Phosphate des Zinks, Mangans, Cadmiums, Calciums, Magnesiums usw. von Zeit zu Zeit oder kontinuierlich eine geringe Menge eines organischen Beschleunigers für den Phosphatierungsvorgang und Wasserstoffperoxyd zusetzt. Die zuzusetzende Menge dieser Substanzen wird zweckmäßig so bemessen, daß im Bad ständig ein geringer Überschuß an ihnen vorhanden ist oder zumindest für die gute und schnelle Ausbildung einer Phosphatschicht die notwendige Mindestkonzentration der angeführten Stoffe aufrechterhalten bleibt.

Als zweckmäßigste Konzentration des organischen Beschleunigers hat sich eine Menge von mehr als 1 g/l, vorteilhaft von mehr als 2 g/l, erwiesen. Mit einer Menge von etwa 1 g/l Nitroguanidin in einem sauren Zinkphosphatbad von 60 Punkten ohne einen Zusatz von Wasserstoffperoxyd erhält man nach einer Phosphatierungsdauer von 10 Minuten eine dicke, nicht biegefähige und ziemlich grobkörnige Phosphatschicht. Mit einer Menge von 2 g/l Nitroguanidin von reinem Zinkphosphatbad beträgt die Phosphatierungsdauer nur mehr etwa 3 Minuten, mit 3 g/l Nitroguanidin etwa 1½ bis 2 Minuten. Ein Phosphatierungsbad mit 2 g/l o-Nitroanilin oder 2 g/l Pikrinsäure liefert in 1 bis 2 Minuten gute Phosphatschichten.

Trotz dieser großen Beschleunigungswirkung dieser organischen Verbindungen kann das Phosphatbad mit ihnen allein nicht betrieben werden, da sich das Eisen während des Phosphatierungsvorganges immer stark anreichert, was ja schließlich, wie bereits auseinandergesetzt wurde, zum Unbrauchbarwerden des Bades führt. Die Schicht wird auch mit zunehmender Betriebsdauer des Bades immer grobkörniger, was gleichfalls auf die Eisenanreicherung zurückzuführen ist.

Wird andererseits nur Wasserstoffperoxyd allein dem Bad zugesetzt, so wird dadurch zwar die Eisenanreicherung verhindert, aber man erhält selbst bei großen Mengen von Wasserstoffperoxyd nur ungleichmäßig dicke und grobkörnige Überzüge, wobei vielfach ganze Stellen der Eisenoberfläche überhaupt nicht phosphatiert sind. Selbst bei einem Zusatz von 10 cm³ 40%igem Wasserstoffperoxyd pro Liter Badlösung tritt eine Schichtbildung bei 95° C erst nach etwa 3 Minuten ein, wobei aber auch diese Schicht nicht sehr dicht und vollkommen ist. Eine vollkommen gleichmäßige Phosphatschicht bildet sich erst nach viel größeren Zeiten.

Bemerkenswert ist, daß auch bei einem größeren Überschuß von Wasserstoffperoxyd das Eisen nicht quantitativ aus dem Phosphatbad ausgefällt wird, da nach Feststellungen des Erfinders immer noch 0,2 bis 0,5 g/l Eisen gelöst bleiben, was auf die verhältnismäßig große Löslichkeit des nur schwer löslichen, aber nicht unlöslichen Ferriphosphats in der sauren, heißen Lösung zurückzuführen ist. Diese Eisenmengen sind aber für die Schichtbildung nur günstig, da ein geringer Eisengehalt im Phosphatbad und in der Schicht den Korrosionswiderstand des

Überzuges nur verbessert. Das Eisen reichert sich auch nicht weiter an, da ein Ansteigen des Eisengehalts in der Lösung nicht mehr zu beobachten ist.

Von größter praktischer Bedeutung ist aber der Umstand, daß sich das Wasserstoffperoxyd in Berührung mit der Eisenoberfläche während des Phosphatierungsvorganges sehr schnell zersetzt. Während zu Beginn des vorstehend beschriebenen Versuches bei einem Zusatz von 10 cm³ 40%igem Wasserstoffperoxyd pro Liter von 10 cm³ Badlösung bei der Titration mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung noch 24,0 cm³ $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung verbraucht wurden, war dieser Verbrauch nach der ersten Minute des Phosphatierungsvorganges und bei der Phosphatierung einer Eisenoberfläche von 1 dm²/l Bad auf 20,0 cm³, nach der dritten Minute auf 6,2 cm³, nach der sechsten Minute auf 1,2 und nach der zehnten Minute auf 0,3 cm³ $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung abgesunken. Es ist daher praktisch nur unter Inkaufnahme von großen Verlusten von Wasserstoffperoxyd möglich, dieses im Phosphatierungsbad zu verwenden. Die starke katalytische Zersetzlichkeit des Wasserstoffperoxyds durch Eisensalze und an Eisenoberflächen ist auch die Ursache dafür, daß Phosphatierungsbäder mit einem Zusatz von Wasserstoffperoxyd bisher überhaupt in der Praxis nicht verwendet oder vorgeschlagen wurden.

Wird nun erfindungsgemäß in der Weise verfahren, daß das Wasserstoffperoxyd von Zeit zu Zeit oder dauernd dem Bad, welches eines der oben genannten, an sich bekannten, organischen Beschleunigungsmittel enthält, zugesetzt wird, so ist die Wasserstoffperoxydkonzentration ständig nur gering und dadurch auch der Verlust durch katalytischen Verfall sehr klein. Es genügt, wenn das Wasserstoffperoxyd nur in solchen Mengen zugesetzt wird, wie zur Überführung des zweiwertigen Eisens zur dreiwertigen Form erforderlich ist, oder daß ständig nur ein geringer Überschuß davon vorhanden ist. Dadurch werden die Sauerstoffverluste durch katalytischen Zerfall des Wasserstoffperoxyds nur gänzlich unbedeutend.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist daher ein ausgesprochenes Kombinationsverfahren, da es nicht allein genügt, daß nur durch Wasserstoffperoxyd der Überschuß der zweiwertigen Eisenionen entfernt und die Phosphatierungsgeschwindigkeit durch das Wasserstoffperoxyd stark beschleunigt wird oder daß ein organisches Beschleunigungsmittel allein benutzt wird. Zur Erzeugung guter Phosphatüberzüge im Dauerbetrieb ist es auch notwendig, daß neben dem Wasserstoffperoxydüberschuß noch ein organisches Beschleunigungsmittel vorhanden ist. Diese organischen Beschleunigungsmittel haben praktisch keine Oxydationswirkung, da sie erstens in viel zu geringer Konzentration vorhanden sind und viele organische Beschleunigungsmittel, z. B. Anilin, Aldehyd, Pyridin, überhaupt keine Oxydationswirkung auszuüben vermögen, dieselben vielmehr reduzierende Eigenschaften besitzen. Erst bei der gemeinsamen Verwendung von Wasserstoffperoxyd und

organischen Beschleunigungsmitteln erhält man im Dauerbetrieb feinkörnige, biegefähige Phosphatschichten mit gleichbleibenden Eigenschaften.

Diese Kombination des starken Oxydationsmittels Wasserstoffperoxyd mit einem praktisch nicht oxydierend wirkenden organischen Beschleunigungsmittel ist bisher nicht bekannt gewesen. Es sind wohl Kombinationen von Kaliumpermanganat oder Wasserstoffperoxyd mit schwachen Oxydationsmitteln wie Nitraten, jedoch nicht mit organischen Beschleunigungsmitteln beschrieben worden. Die organischen Beschleunigungsmittel haben im Phosphatierungsbad ganz andere Funktionen als die Oxydationsmittel auszuüben, die zweierlei Wirkungen, nämlich oxydierende und beschleunigende, besitzen. Die organischen Beschleunigungsmittel wirken praktisch nur beschleunigend, aber nicht oxydierend und sind daher keineswegs äquivalent den schwachen Oxydationsmitteln, z. B. mit den Nitraten.

Wird der Zusatz von Wasserstoffperoxyd derart bemessen, daß stets ein geringer Überschuß davon im Bad vorhanden ist, so zeigt sich überraschenderweise, daß dadurch nicht nur die Phosphatierungszeit erheblich herabgesetzt wird, sondern daß man auch äußerst feinkörnige, biegefähige und sehr gleichmäßige Phosphatschichten erhält, die allen an eine Phosphatschicht gestellten Anforderungen vollständig genügen. Bei 95° C erhält man nach einer etwa $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ Minuten langen Phosphatierungsdauer, die etwas von der Zusammensetzung des Stahles und seiner Vorbehandlung abhängt, sehr gute Phosphatschichten.

Das Wasserstoffperoxyd hat, wenn es in geringem Überschuß im Bad vorhanden ist, eine dreifache Wirkung:

1. Es beseitigt dauernd das bei der Phosphatierung gebildete Eisen, welches in den Schlamm geht;
2. es wirkt beschleunigend auf den Phosphatierungsvorgang ein;
3. es führt zur Ausbildung von sehr feinkörnigen und gleichmäßigen, biegefähigen Phosphatschichten.

Die Korrosionsbeständigkeit der erhaltenen Phosphatüberzüge ist ausgezeichnet.

Bei praktischen Versuchen wurde gefunden, daß für einen Dauerbetrieb des Bades ein Zusatz von etwa 0,5 bis 1,5 cm³ 40%igem Wasserstoffperoxyd pro 1 dm² phosphatierter Eisenoberfläche ausreicht, um dauernd einen geringen Überschuß von Wasserstoffperoxyd im Bad aufrechtzuerhalten. Ein einfaches Hilfsmittel zur Feststellung, ob das Phosphatierungsbad einen geringen Überschuß von Wasserstoffperoxyd enthält, stellt die Tüpfelprobe mit Jodkalistärkepapier dar, das bei Anwesenheit von freiem Wasserstoffperoxyd schwachbläulich gefärbt wird. Bei höherer Konzentration von Wasserstoffperoxyd wird diese Färbung immer dunkler. Bei der Titration des Wasserstoffperoxyds mit Kaliumpermanganat werden ausreichende Men-

gen des Wasserstoffperoxyds im Bad dann angezeigt, wenn von 10 cm³ mit Schwefelsäure angesäuerter Badlösung etwa 0,1 bis 3 cm³ $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung verbraucht werden. Ein größerer Überschuß von Wasserstoffperoxyd schadet nicht, so daß unbeschadet der Wirkungsweise des Wasserstoffperoxyds dieses auch in größerer Menge zugesetzt werden kann. Die Verluste an Wasserstoffperoxyd durch katalytischen Zerfall steigen jedoch mit zunehmender Konzentration desselben an. Bei der Titration des Wasserstoffperoxyds mit Kaliumpermanganat muß darauf geachtet werden, daß tatsächlich freies, überschüssiges Wasserstoffperoxyd qualitativ nachweisbar ist, da beim Fehlen von Wasserstoffperoxyd das dann im Bad aufgetretene zweiwertige Eisen gleichfalls Kaliumpermanganatlösung verbraucht. Je größer die durch das Bad durchgesetzte Eisenoberfläche ist, um so größer muß auch der Zusatz an Wasserstoffperoxyd sein, um dauernd das Eisen auszufällen und einen geringen Überschuß im Bad aufrechtzuerhalten. Bemerkenswert ist der Umstand und fällt diese Ausführungsform des Verfahrens gleichfalls unter die vorliegende Erfindung, daß man unter Umständen auch beim Fehlen von überschüssigem Wasserstoffperoxyd in kurzer Zeit feinkörnige Phosphatschichten erhält, wenn dem Bad vorher überhaupt nur einmal Wasserstoffperoxyd zugesetzt wurde. Anscheinend wirken dann die im Bad vorhandenen Ferriionen in ähnlicher Weise beschleunigend, kornverfeinernd und oxydierend auf das zweiwertige Eisen ein. Läßt man das Bad jedoch einige Zeit ohne weiteren Zusatz von Wasserstoffperoxyd weiterarbeiten, so verschwindet das dreiwertige Eisen, und an seine Stelle tritt zweiwertiges Eisen mit allen seinen oben beschriebenen Nachteilen. Die Phosphatierungszeit wird wieder länger, und die Schichten werden wieder grobkörniger. Es dürfen daher die Zeitpausen zwischen den Zusätzen von Wasserstoffperoxyd nicht zu lange ausgedehnt werden, um nicht der günstigen Wirkungen des Wasserstoffperoxyds verlustig zu gehen. Ein geringer Unterschuß, der etwa durch einen Kaliumpermanganatverbrauch von 0,1 bis 3 cm³ $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung für 10 cm³ Badlösung entspricht, führt noch in erträglicher Phosphatierungsdauer von etwa 2 bis 3 Minuten zu guten Phosphatschichten.

Da sich auch das organische Beschleunigungsmittel mit dem Phosphatierungsvorgang etwas aufbraucht, muß auch dieses von Zeit zu Zeit oder dauernd ergänzt werden. Meist genügt es, wenn pro 1 dm² phosphatierter Eisenoberfläche 0,05 bis 0,3 g/l Beschleuniger zugesetzt werden. Von Nitroguanidin hat sich z. B. ein Zusatz von 0,1 g pro 1 dm² phosphatierter Eisenoberfläche als ausreichend erwiesen. Zweckmäßig errechnet man die zuzusetzende Menge des organischen Beschleunigers derart, daß pro Punkt zu ergänzender Stamm-
lösung eine bestimmte Menge des organischen Beschleunigers zugesetzt wird. Das Beschleunigungsmittel kann auch, falls es in ausreichender Menge löslich ist, entweder in der Verstärkungslösung

oder in der verdünnten Wasserstoffperoxydlösung oder in beiden aufgelöst werden.

Die Beschleunigungswirkung und Beeinflussung der Kristallstruktur des Phosphatüberzuges beim erfindungsgemäßen Verfahren macht sich auch sehr günstig bei der sogenannten Spritzphosphatierung bemerkbar. Es wurde gefunden, daß beim Aufspritzen einer erfindungsgemäß zusammengesetzten Zinkphosphatlösung von 60 Punkten auf eine gebeizte Eisenoberfläche innerhalb einer halben Minute bei 85° C einwandfreie, gleichmäßige und feinkörnige Phosphatschichten erzeugt werden können. Bei dieser Arbeitsweise erfolgt während des Umpumpens zweckmäßig eine Filtration und wird gleichzeitig das Bad mit den erforderlichen Zusätzen von Wasserstoffperoxyd, organischen Beschleunigern und Ergänzungslösung für das Zinkphosphat versehen. Die nach dem Spritzverfahren hergestellten Phosphatüberzüge eignen sich sehr gut als Unterlage für eine Lackierung oder Anstriche. Die Beschleunigerwirkung der erfindungsgemäß verwendeten Zusätze wirkt sich auch bei der Verminderung der Phosphatierungstemperaturen sehr günstig aus. So konnten im Tauchverfahren bei nur 60° C innerhalb 10 Minuten einwandfreie, feinkristalline Phosphatschichten auf gebeizten Eisenoberflächen hergestellt werden.

Falls es gewünscht wird, können die Phosphatierungsbäder auch noch andere bekannte Beschleunigungsmittel, wie Nitrate, Nitrite, Chlorate usw. der Alkalien, des Zinks, Mangans, Kobalts, Nickels, Kupfers, Chroms, Eisens usw., enthalten. Bei Anwesenheit von Nitraten wird die Wasserstoffentwicklung am Eisen stark unterdrückt, was für viele Zwecke vorteilhaft sein kann. Praktisch gut bewährt hat sich ein Zusatz von etwa 1 bis 3% Natriumnitrat zur Badlösung.

Um die Verluste von Wasserstoffperoxyd durch katalytische Zersetzung noch weiter herabzusetzen, können die Phosphatierungsbäder auch noch Stabilisatoren für das Wasserstoffperoxyd, wie Natriumcyanid, Kaliumcyanid, Zinkcyanid, Kupfercyanid, Silbercyanid, Calciumcyanid, Acetanilid, Diphenylamin, Anthranilsäure, Natrium-Pyrophosphat, Wasserglas, Naphthylamin, Sulfanilsäure, enthalten. Nahezu alle diese Stoffe besitzen auch eine beschleunigende und sonstige, die Struktur oder Ausbildung der Phosphatschicht günstig beeinflussende Eigenschaften. Ebenso können die Bäder auch Netzmittel enthalten.

Ausführungsbeispiele

1. Einem aus schwach phosphorsaurer Lösung von primärem Zinkphosphat bestehenden Phosphatierungsbad von 60 Punkten werden auf 1 l 2-g-Nitroguanidin und 5 cm³ 40%iges Wasserstoffperoxyd zugesetzt. Das Bad verbrauchte bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ -Natriumhydroxydlösung auf 10 cm³ mit Methylorganen als Indikator 19,8 cm³ NaOH, mit Phenolphthalein als Indikator 60,2 cm³ $\frac{1}{10}$ -NaOH. Zu Beginn zeigte die Phosphatierungslösung einen Permanganatverbrauch von 5,2 cm³ $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganat pro 10 cm³ Badlösung.

Nach 1½ Minuten erhält man eine schöne Phosphatschicht. Der Wasserstoffperoxydgehalt des Bades sinkt etwas ab, wobei für 10 cm³ Badlösung nur mehr 4,9 cm³ Kaliumpermanganatlösung verbraucht werden. Nach der dritten Phosphatierung war nur mehr so viel Wasserstoffperoxyd vorhanden, als 0,7 cm³ $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung entsprechen. Innerhalb 1½ Minuten lieferte das Bad aber einwandfreie, dünne, biegefähige, feinkörnige und gleichmäßige Phosphatschichten.

2. Einem Phosphatierungsbad von 59 Punkten wurden pro Liter 5 cm³ 40%iges Wasserstoffperoxyd, 1 g pro Liter Nitroguanidin und 1 g pro Liter Natriumnitrat zugesetzt. Das Bad lieferte auch nach der vierzigsten Phosphatierungsoperation bei entsprechender Ergänzung mit Zinkphosphat-Stammlösung innerhalb einer Minute einwandfreie, feinkörnige und gleichmäßige Phosphatschichten. Der Wasserstoffperoxydgehalt war nach dieser Zeit von 5,3 cm³ Kaliumpermanganat pro 10 cm³ Badlösung auf nur 4,8 cm³ $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung abgesunken.

3. Ein Zinkphosphatbad von 60 Punkten mit 3 g/l Nitroguanidin und 1 cm³ 40%igem Wasserstoffperoxyd pro Liter wurde bei einer Temperatur von 85° C auf gebeizte und gespülte Eisenbleche aufgespritzt. Innerhalb einer halben Minute entstand auf dem Eisen eine dünne, gleichmäßige und für die Lackierung und das Anstreichen als Untergrund sehr gut geeignete Phosphatschicht.

4. Ein Zinkphosphatbad, welches pro Liter 2,3 g Nitroguanidin enthält, wurde bei 95° C für die Phosphatierung von entfetteten und gebeizten Eisengegenständen verwendet. Das verbrauchte Zinkphosphat wurde entsprechend der Badanalyse ständig mit Stammlösung ergänzt. Vor Beginn der Phosphatierung wurde auf 1 l Badlösung 1 cm³ 40%iges Wasserstoffperoxyd zugesetzt. Aus einem Tropfrohr ließ man sodann während der Phosphatierung dauernd so viel 40%iges Wasserstoffperoxyd zulaufen, daß ungefähr auf 1 dm² Eisenoberfläche eine Menge von 1 cm³ 40%iges Wasserstoffperoxyd zufließt. Außerdem wurde pro 1 dm² phosphatierter Eisenoberfläche je 0,1 g Nitroguanidin zugesetzt.

Nach der achtzigsten Phosphatierungsoperation wurden immer noch sehr feinkörnige gleichmäßige

und biegefähige Phosphatschichten der gleichen Beschaffenheit wie zu Beginn des Arbeitsvorganges innerhalb einer Phosphatierungsdauer von 1 bis 1½ Minuten bei 95° C erhalten. Das Bad war also stabil und haltbar.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Phosphatüberzügen auf eisenhaltigen Metallgegenständen in verdünnten, phosphorsäuren Lösungen der primären Phosphate des Zinks, Mangans, Cadmiums, Calciums, Magnesiums u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß dem Phosphatierungsbad von Zeit zu Zeit oder kontinuierlich ein oder mehrere organische Beschleunigungsmittel des Phosphatierungsvorganges und Wasserstoffperoxyd derartig zugesetzt werden, daß die Konzentration des organischen Beschleunigers im Bad dauernd über 0,1 % gehalten und gleichzeitig ein geringer Überschuß von Wasserstoffperoxyd im Bad über die zur Oxydation der Fe(II) erforderliche Menge aufrechterhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Bad eine über den Verbrauch zur Oxydation von Ferrophosphat hinausgehende Wasserstoffperoxydkonzentration aufrechterhalten wird, welche einem Verbrauch von 0,1 bis 5 cm³ $\frac{1}{10}$ -KMnO₄-Lösung je 10 cm³ Badlösung entspricht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Phosphatierungsbad auch geringe Mengen anorganischer Beschleunigungsmittel, z. B. Nitrate, Nitrite und Chlorate der Alkalien, Erdalkalien, des Zinks, Mangans, Kobalts, Kupfers, Nickels, Chroms und Eisens, zugesetzt werden.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem Phosphatierungsbad Stabilisatoren für das Wasserstoffperoxyd und gegebenenfalls auch Netzmittel zugesetzt werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschrift Nr. 741 937;
britische Patentschriften Nr. 477 910, 386 739.